ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде

Данные методики апробированы и рекомендованы
в качестве официальных Группой экспертов при Госкомиссии,
болезнями растений и сорняками

Москва — 1987 г.

gost.e-ecolog.ru

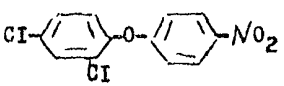
УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Главного
государственного
санитарного врача СССР
А.И.Заиченко
" 27 " апреля 1984 г.
№ 3026-84

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ НИТРОХЛОРА В ЛУКЕ, КАРТОФЕЛЕ, СВЕКЛЕ И ПОЧВЕ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

(Дополнение к № 1539-76 от 20.12.76 г)

I. Краткая характеристика препарата

Нитрохлор - предвсходовый гербицид, запрещенный к применению в сельском хозяйстве СССР. Действующее начало препарата 2,4-дихлорфенил-4-нитрофениловый эфир.



$C_{12}H_7Cl_2NO_3$
Мол. масса 284,1

Синонимы - нитрофен, Nip, FW-925, ТОК-Е-25.

В чистом виде светложелтые кристаллы с Т пл 70-71°С, давление паров при 40°С 8 .10^{-6} мм рт.ст. Хорошо растворим в гексане, бензоле, ацетоне, хуже в спиртах. Растворимость в воде при 20°С 0,7-1,2 мг/л.

$ЛД_{50}$ нитрохлора для крыс 3050400 мг/кг для кроликов 1600+420 мг/к

Остаточные количества нитрохлора во всех продуктах не допускаются. ПДК в почве не установлена.

2. Методика определения нитрохлора в луке, картофеле, свекле и почве газожидкостной хроматографией

2.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода

Метод основан на извлечении нитрохлора из исследуемого объекта ацетоном, очистке экстракта микросублимацией в вакууме и определении газожидкостной хроматографией .

2.I.2. Метрологическая характеристика метода

Диапазон измеряемых концентраций:
лук, картофель, свекла 0,0I-2,0 мг/кг;
почва 0,03-6,0 мг/кг.

Предел обнаружения 0,Iнг в 2 мкл хроматографируемого объема.

Предел обнаружения:
в луке, картофеле, свекле 0,0I мг/кг;
почве 0,03 мг/кг.

Среднее значение определения стандартных количеств нитрохлора $\bar{X}$ при n=I5:
в луке, картофеле, свекле 77,9%,
в почве 77,3%.

Стандартное отклонение S при n=I5 :
лук, картофель, свекла ±8,8%,
почва ±7,I%.

Доверительный интервал среднего при p=0,95 и n=5:
лук, картофель, свекла 77,9±II,3%;
почва 77,3±8,9%.

Размах варьирования R :
лук, картофель, свекла 70,0-I00%;
почва 70,0-89,5%.

2.I.3. Избирательность метода

Метод селективен. Хлорорганические пестициды, в том числе изомеры ГХЦГ, гептахлор, кельтан, пп'ДДТ и его метаболиты определению не мешают.

2.2. Реактивы и материалы

Ацетон, ГОСТ 2603-79, чда, свежеперегнанный.
Гексан, ТУ 6-09-3375-78, чда, свежеперегнанный.
Na_2SO_4, ГОСТ 4I66-76, хч, безводный.
NaCl, ГОСТ 4233-77, хч.
Хроматон N-AW-HMDS (0,I25-0,I60 мм).
Жидкая фаза - полидиэтиленгликоль сукцинат (ПДЭГС), ТУ 6-II-I5-68.
Хроматон N-супер (0,I6-0,20 мм) с 3% SE-30.

Стандартные растворы нитрохлора в гексане с содержанием I00 мкг/мл (раствор А) и I мкг/мл (раствор Б).
Для приготовления раствора А в мерную колбу емкостью I00 мл помещают навеску нитрохлора (I0 мг), взятую на аналитических весах с точностью ±0,0002г. Навеску растворяют в I0 мл гексана и доводят до метки тем же растворителем. Для приготовления раствора Б, из раствора А пипеткой

отбирают I мл раствора (I00 мкг), переносят в мерную колбу емкостью I00 мл и доводят до метки тем же растворителем.
Растворы А и Б стабильны при хранении в холодильнике, при условии исключения испарения растворителя в течение одного года.

2.3. Приборы, аппаратура и посуда

Хроматограф Цвет-I06 или аналогичный прибор с детектором по захвату электронов (ДЗЭ).

Хроматографические колонки стеклянные, длиной 200 см и I20 см при внутреннем диаметре 3,5 мм.

Ротационный вакуумный испаритель с набором колб, ТУ 25-II-917-76
Механический встряхиватель, ТУ 64-I-I08I-73
Колбы конические, ГОСТ I0394-72, на 500 и 250 мл.
Колбы плоскодонные, ГОСТ I0394-72, на 500 и 250 мл.
Колбы мерные, ГОСТ I770-74, на I00 мл.
Пипетки, ГОСТ I770-74, на I0 и I мл.
Микросублиматор.
Воронки делительные, ГОСТ I0054-75, на I мл.
Пробирки с притертыми пробками, ГОСТ I770-74, на I0 мл.
Эксикатор, ГОСТ 6371-73.
Микрошприц на I0 мкл, тип МШ-I0, ТУ 5Е2-833-024
Фарфоровая чашка.
Почвенное сито.

2.4. Подготовка к определению

Приготовление носителя с 2% ПДЭГС. В круглодонную колбу емкостью 500 мл помещают навеску ПДЭГС (Iг), взвешенную на аналитических весах с точностью ±0,02 г, растворяют ее в 200 мл хлороформа. В полученный раствор при непрерывном плавном помешивании постепенно насыпают 49 г хроматона *N-AW-HMDS* (0,I25-0,I60 мм). По объему раствора должно быть не менее, чем в два раза больше насыпного объема сорбента. С помощью ротационного вакуумного испарителя, при слабом нагревании водяной бани, удаляют растворитель. После того, как носитель при вращении колбы начинает легко осыпаться со стенок колбы, его переносят в фарфоровую чашку и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 60-70°С в течение одного часа. После охлаждения в эксикаторе носитель переносят в темную склянку с плотной пробкой.

Приготовление колонок. Для заполнения колонки носителем, в ее выходной конец вставляют тампон из термостойкой ваты, затем этим же концом колонку подсоединяют к линии вакуума. Колонку заполняют при слабом вакууме, " засасывая" в колонку подготовленный вышеуказанный способом или готовый товарный носитель. Периодически заполненную часть колонки уплотняют постукиванием резиновым вакуумным шлангом. После равномерного уплотнения насадки, колонку отсоединяют от вакуумной линии, входной конец ее закрывают тампоном из термостойкой ваты и подсоединяют колонку к испарителю хроматографа, без подсоединения к детектору. Колонку кондиционируют при скорости азота 75 мл/мин сначала в режиме программирования температуры от 50 до 210°С со скоростью нагрева 4°С/мин , а затем в изотермическом режиме при 210°С в течение 10 час. После завершения кондиционирования, колонку подсоединяют к детектору, и общую подготовку прибора проводят согласно инструкции.

2.5. Отбор проб.

Отбор проб проводят в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденными Минздравом СССР 21 августа 1979г. №2051-79

2.6. Подготовка проб к анализу

Лук шинкуют, а картофель и свеклу измельчают с помощью ножа до кусочков с размерами граней 0,3-0,5см. Для анализа отбирают 25г средней пробы. Воздушно-сухую почву в естественно-влажном состоянии просеивают от камней и прочих инородных предметов через почвенное сито. Для анализа отбирают 10 г. почвы.

2.7. Проведение определения

Лук, картофель, свекла. Навеску анализируемой пробы (25г) помещают в плоскодонную колбу емкостью 500мл, заливают 75мл ацетона и экстрагируют нитрохлор с помощью механического встряхивания колбы в течение 30мин. Экстракт фильтруют в делительную воронку емкостью 1л. Экстракцию нитрохлора ацетоном, порциями по 50мл, повторяют еще два раза. К объединенному ацетоновому экстракту добавляют 350 мл дистиллированной воды, около 10г хлористого натрия и нитрохлор экстрагируют три раза гексаном, порциями по 50мл. Объединенный гексановый экстракт сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют через пористый фильтр в круглодонную колбу на 250мл и с помощью ратационного вакуумного испарителя концентрируют раствор до объема 1-2мл. Остаток количественно с помощью 3мл ацетона переносят в патрон сублиматора, и на горячей водяной бане из патрона полностью удаляют растворитель. Палец сублиматора в верхней части плавно слегка смазывают вакуумной смазкой и плотно вставляют в патрон сублиматора.

К сублиматору подключают холодную воду, вакуум и проводят сублимацию на кипящей водяной бане при давлении 0,3 - 0,4 мм рт.ст. в течение 20 мин. После окончания сублмации, от сублиматора отсоединяют вакуум, осторожно вынимают палец сублиматора из патрона, избегая соприкосновения его со шлифом, смазанным смазкой. Нитрохлор смывают с пальца сублиматора 10мл ацетона в мерную пробирку емкостью 10мл. В хроматограф вводят 2мкл полученного раствора.

Почва. Навеску анализируемой почвы (10г) помещают в коническую колбу на 250мл, тщательно увлажняют при помощи пипетки 2 -3мл дистиллированной воды, и нитрохлор экстрагируют трижды гексаном, порциями по 50 мл. При каждой экстракции колбу встряхивают на механическом встряхивателе в течение 30 мин, а затем раствор фильтруют в плоскодонную колбу емкостью 250мл. С помощью ротационного вакуумного испарителя раствор концентрируют до объема 1-2мл. Остаток количественно, при помощи ацетона, переносят в патрон сублиматора. Далее проводят все операции, описанные выше.

Условия хроматографирования

Хроматограф Цвет-106 с ДЭЗ.
Скорость протяжки ленты самописца 0,33 см/мин.
Рабочая шкала электрометра 5.10^{-11}А.
Скорость азота 80мл/мин

Насадка колонки	3% SE-30 на хроматоне N- супер(0,16-0,20мм)		2% ПДЭГС на хроматоне N-AW-HMDS (0,125-0,16мм)
Длина колонки, см	150	200	129
Внутренний диаметр, мм	3,5	3,5	3,5
Температура, °С: колонки	220	210	210
испарителя	230	230	210
термостата детектора	240	240	240
Время удерживания:			
нитрохлора	5'07''	11'55''	6'43''
пп'ДДЕ	4'00''	10'36''	рядом с раствор.
пп'ДДД	6'00''	13'15''	2'47''
пп'ДДТ	7'00''	17'35''	2'14''
Линейный диапазон определения, нг	0,1-2,0	0,2-2,0	0,1-2,0

В хроматограф вводят 2мкл раствора рабочей пробы или стандартного раствора.

2.8. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки, по градуировочному графику.

Содержание нитрохлора в анализируемой пробе Xв мг/кг вычисляют по формуле:

$$X = \frac{c_{рп} \cdot V}{V_a \cdot A} \text{ мг/кг, где;}$$

$c_{рп}$ – количество нитрохлора, найденное в рабочей пробе по градуировочному графику, нг;

V_a – объем аликвоты, вводимой в хроматограф, мкл (2мкл);

V – объем рабочего раствора, мл (10мл);

A – навеска анализируемой пробы, г.

Если при введении в хроматограф получаются слишком большие пики или происходит " зашкаливание", к рабочему раствору пипеткой добавляют известное количество гексана и анализируют более разбавленный раствор.

Для построения градуировочного графика в хроматограф последовательно вводят по 2 мкл, в трех повторностях, стандартные растворы нитрохлора в гексане с содержанием 0,05; 0,1; 0,2; 0,7; 1,0 мкг/мл.

Для приготовления серии стандартных растворов в пробирки емкостью 10мл вносят пипеткой 0,5; 1; 2; 5; 7 мл стандартного раствора Б, а затем в каждую пробирку последовательно добавляют пипеткой 9,5; 9; 8; 5; 3 мл гексана. Пробирки закрывают притертой пробкой и ее содержимое тщательно перемешивают. Серию стандартных растворов готовят каждый раз при построении или проверке градуировочного графика. Проверку градуировочного графика осуществляют ежемесячно или при изменении условий хроматографирования.

3. Требования безопасности

Соблюдать правила безопасности, принятые для работы с легковоспламеняющимися жидкостями.

4. Разработчики

Временные методические указания разработаны Л.К.Лешиной, К.Ф.Новиковой во Всесоюзном НИИ химических средств защиты растений с опытным заводом, г. Москва

gost.e-ecolog.ru